

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP99
07257

REC'D 19 NOV 1999

WIPO

PCT

4

Bescheinigung

Die Wieland Edelmetalle GmbH & Co in Pforzheim/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den
Dentalbereich und prothetisches Formteil"

am 2. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
A 61 C und C 25 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. September 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Ebert

Aktenzeichen: 198 45 506.2

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Dipl.-Chemiker ael Ruff
Dipl.-Ing. Josef Beier
Dipl.-Phys. Jürgen Schöndorf
Dipl.-Chem. Dr. Thomas Mütschele
European Patent Attorneys
European Trade Mark Attorneys

Ruff, Beier und Partner · Willy-Brandt-Straße 28 · D-70173 Stuttgart

Anmelder: Wieland
Edelmetalle GmbH & Co.
Schwenninger Straße 13

D-75179 Pforzheim

Willy-Brandt-Straße 28

D-70173 Stuttgart

Telefon (0711) 22 29 76-0

Telefax (0711) 22 29 76-76

Country/Area Code: +49-711

Dresdner Bank (BLZ 600 600 00) Kto. 9 011 341

Landesbank Baden-Württemberg (BLZ 600 501 01) Kto. 2 530 413

Postbank Stuttgart (BLZ 600 100 70) Kto. 4 29 30-708

VAT-Nr.: DE 147528073

A 32 962

1. Oktober 1998 TM/lg

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich und prothetisches Formteil

Die Erfindung betrifft in erster Linie ein Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich, insbesondere von sog. Dentalgerüsten, mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung sowie prothetische Formteile.

Es ist bereits seit längerem bekannt, daß eine elektrolytische Metallabscheidung auch mit Pulsstrom, d.h. mit von Pausen unterbrochenen Stromimpulsen, erfolgen kann. Diese Art der Metallabscheidung bezeichnet man auch als Pulse-Plating. Zum Stand der Technik kann hier beispielsweise auf den Band "Pulse-Plating" der Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Leuze-Verlag, Saulgau, 1990, verwiesen werden.

Die elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom wird hauptsächlich zum Aufbringen dünner Metallschichten, beispielsweise auf dem Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik

A 32

eingetragen. Es ist dabei bekannt, daß gegenüber der Abscheidung mit Gleichstrom durch Pulse-Plating im allgemeinen keine Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Im Dentalbereich werden prothetische Formteile heute standardmäßig auch mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung hergestellt. Man spricht hier vom sog. Galvanoforming. Dabei kommen hauptsächlich Edelmetalle wie Gold zum Einsatz. Die so hergestellten dreidimensionalen Formteile/Formkörper können für die bekannten zahnärztlichen und zahntechnischen Zwecke verwendet werden, insbesondere als sog. Dentalgerüste, auf die dann Keramik oder Kunststoff als Verblendung aufgebracht wird. Auf galvanischem Weg werden auch Formteile hergestellt, die in der Doppelkronen- und Brückentechnik eingesetzt werden. Auch eine direkte Verwendung galvanisch abgeschiedener Formkörper ist möglich.

Bei den kommerziell einsetzbaren Verfahren und Geräten für das Galvanoforming im Dentalbereich sind vergleichsweise lange Galvanisierzeiten vorgesehen, um einen Formkörper mit ausreichender Schichtdicke zu erhalten. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß an die erhaltene Schicht hohe Qualitätsanforderungen gestellt werden. So ist ein homogener Schichtaufbau und eine möglichst einheitliche Schichtdicke erforderlich, beispielsweise um die für das Aufbringen einer Keramikverblendung notwendige Brennbarkeit zu gewährleisten. Auch bzgl. weiterer Eigenschaften wie Porosität, Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit u.a. müssen Mindestanforderungen erfüllt sein. Schließlich müssen die abgeschiedenen Schichten gerade im Dentalbereich besonderen ästhetischen Ansprüchen genügen, beispielsweise hinsichtlich des Glanzes oder der Oberflächenbeschaffenheit.

Dementsprechend liegen die Galvanisierzeiten für die Herstellung üblicher prothetischer Formteile in der Dentaltechnik

Besonders bevorzugt sind Impulsstromdichten von 3 A/dm² bis 8 A/dm².

Die Dauer der Stromimpulse ("Einschaltzeit") und die Dauer der Strompausen ("Ausschaltzeit" bei Pausenstrom 0 oder Zeit mit reduzierter Stromdichte) kann bei der Erfindung variiert werden. Üblicherweise wird die Dauer der Stromimpulse und/oder die Dauer der Strompausen im Mikrosekunden- oder vorzugsweise im Millisekunden-Bereich liegen. Ganz allgemein kann die Dauer der Stromimpulse und die Dauer der Strompausen gleich sein, so daß während gleicher Zeiträume abwechselnd Strom fließt oder kein bzw. ein reduzierter Strom fließt. Grundsätzlich ist es auch möglich, die Dauer der Stromimpulse und/oder die Dauer der Strompausen während der Galvanisierungszeit zu variieren, so daß kürzere oder längere Zeiträume, in denen Strom fließt oder kein bzw. reduzierter Strom fließt, aufeinanderfolgen, und dies in regelmäßiger oder unregelmäßiger Folge.

Die Dauer der Stromimpulse (Einschaltzeit) beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere 20 ms bis 100 ms. Die Dauer der Strompausen beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere mindestens 4 ms, wobei Ausschaltzeiten von 1 ms bis 20 ms, vorzugsweise 4 bis 12 ms, hervorzuheben sind.

Der Vollständigkeit halber sei wiederholt, daß es bei der Erfindung um die galvanische Abscheidung metallischer Dentalprothetikteile geht. Dementsprechend versteht es sich, daß das Galvanoforming-Verfahren (und die dazu verwendeten Geräte) u.a. auf die Dimensionen und Abmessungen derartiger Teile abgestellt ist. So besitzen derartige Teile üblicherweise zu beschichtende Oberflächen zwischen 10 mm² und 400 mm². Innerhalb dieses Bereiches sind Werte von 30 mm² bis 250 mm², insbesondere 50 mm² bis 200 mm², zu nennen. Übliche, zu beschichtende Oberflächen von Inlays und Kronen liegen zwischen 100 mm² und 200 mm². Diese Dimensionen werden bei der Auswahl

der Erfindung liegenden Verfahrensparameter wie prozentuale Pulsdauer, Impulsform, Impulsstromdichte und Dauer von Stromimpuls/Strompause berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen Dentalprothetikteile durch Galvanoforming hergestellt werden. Vorzugsweise werden prothetische Formteile mit einer Dicke von mindestens 100 µm, insbesondere mit einer Dicke zwischen 150 µm und 300 µm, durch Pulsstromabscheidung hergestellt. Derartige Dicken sind insbesondere in den Fällen erwünscht, in denen der Formkörper anschließend durch Aufbrennen von Keramik verblendet werden soll. Insbesondere bei anschließender Verblendung mit Kunststoffen können auch geringere Schichtdicken als 100 µm ausreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur, die größer ist als Raumtemperatur, durchgeführt. Insbesondere wird bei der Abscheidung das Galvanisierbad auf Temperaturen größer 30 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 80 °C, erwärmt. Innerhalb des letztgenannten Bereiches sind Temperaturen zwischen 60 °C und 75 °C hervorzuheben. Durch diese Maßnahme wird unterstützt, daß bei der Erfindung eine besonders schnelle Abscheidung möglich ist.

Bei dem abgeschiedenen Metall, das durch Galvanoforming zu einem (dreidimensionalen) Formkörper aufgebaut wird, kann es sich grundsätzlich um jedes Metall handeln, das sich aus einem Galvanisierbad abscheiden läßt. Im vorliegenden Fall kommen in erster Linie die in der Dentaltechnik üblichen abscheidbaren Metalle in Frage. Hier sind aus der Reihe der Nichteisenmetalle (NEM) die Metalle Nickel, Chrom, Kobalt, Molybdän zu nennen, die für die Dentalmaterialien wie NiCr-Legierungen, Ni-Basislegierungen, CrCoMo-Legierungen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung abgeschieden. Hier kann es sich um die Metalle der Platin-

Formteile für den Dentalbereich. Auch hier wird ausdrücklich auf die bisherige Beschreibung verwiesen und Bezug genommen.

Die Vorteile der bisher beschriebenen Teile der Erfindung liegen u.a. darin, daß im Vergleich zu den bisher bekannten Galvanoforming-Verfahren eine wesentlich schnellere Abscheidung und damit Herstellung des Formkörpers möglich ist. Der die Abscheidung üblicherweise durchführende Zahntechniker kann damit mehr Zahnersatzteile als bisher herstellen, ohne daß die Qualität der Formkörper beeinträchtigt ist. Ganz im Gegenteil lassen sich offensichtlich Formkörper mit besserem Schichtaufbau und gleichmäßigerer Schichtdicke zur Verfügung stellen als dies bisher möglich war. Dies gilt insbesondere für Formkörper mit komplexer Struktur, d.h. solche, die beispielsweise Hinterschnitten oder (kleine) konkave Vertiefungen aufweisen. Weiter ist als Vorteil zu nennen, daß die Anwendung des Pulsstromverfahrens beim Galvanoforming eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten zur Verfahrensführung eröffnet. So können Pulsstromdichte, Puls- und Pausenzeiten, Form des Strompulses, prozentuale Pulsdauer und andere Parameter je nach Anwendungsfall ausgewählt und optimiert werden. Dies ist bei einer Gleichstromabscheidung nicht in diesem Ausmaß möglich. So kann beispielsweise das Gefüge eingestellt werden, z.B. durch Auswahl einer mehr oder weniger feinkörnigen Struktur, oder die Oberflächenbeschaffenheit variiert werden. Bei letzterer werden häufig möglichst glatte Oberflächen erwünscht sein. Man kann jedoch bei der Erfindung auch definiert mehr oder weniger raue Oberflächen bereitstellen. Solche rauen Oberflächen können dann von Vorteil sein, wenn der Formkörper nach der Abscheidung verblendet wird. Bei einer solchen Verblendung werden üblicherweise zunächst in einer Vorbehandlung Oberflächenrauhigkeiten, beispielsweise durch Partikelbestrahlung, erzeugt. Dadurch wird erreicht, daß das Verblendungsmaterial oder zugehörige sog. Bonder besser haften. Eine derartige Vorbehandlung kann bei der o.g. Herstellung von Formkörpern mit rauer Oberfläche entfallen.

Damit werden durch die Erfindung dem Galvanoforming im Dentalbereich, bei dem man sich zuletzt unter Beibehaltung der Gleichstromabscheidung und der vergleichsweise langen Galvanisierzeiten hauptsächlich auf die Optimierung der Galvanisierbäder konzentriert hatte, neue Anwendungsbereiche erschlossen.

Schließlich umfaßt die Erfindung eine Elektrolysezelle, die zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich (Dentalprothetikteile) mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung (Galvanoforming) durch Pulsstrom vorgesehen ist. Insbesondere dient diese Elektrolysezelle zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper. Der Inhalt der Ansprüche 20 bis 26 wird ebenfalls durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

Nach der Erfindung weist die Elektrolysezelle (neben anderen, für ihre Funktion notwendigen oder zweckmäßigen Bauteilen) eine äußere Anode auf. Diese ist derart ausgebildet, daß sie eine oder mehrere Kathoden mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig umschließt, und zwar längs einer die Kathode bzw. die Kathoden einschließenden Umfangslinie. Die äußere Anode ist mit anderen Worten derart ausgebildet, daß sich die Kathode oder die Kathoden "innerhalb" der Anode befinden. Bei den Kathoden handelt es sich um die Teile, die bei der Elektrolyse innerhalb der Elektrolysezelle angeordnet werden, um mit dem Metall oder den Metallen beschichtet zu werden, im vorliegenden Fall also beispielsweise um die präparierten Zahntümpfe.

Die äußere Anode kann, solange die obengenannte Bedingung erfüllt ist, grundsätzlich jede beliebige Gestalt aufweisen. Dementsprechend können die äußeren Anoden beliebige Umfangslinien definieren, beispielsweise sternförmige, rechteckige,

und der Zeichnung. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung eines Einsatzteils mit äußerer und innerer Anode für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle, und

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle.

Das in Fig. 1 lediglich schematisch dargestellte Einsatzteil 1 für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle besitzt ein flächiges Oberteil 2 nach Art eines Deckels. Dieses Oberteil 2 ist zum Aufsetzen oder Einsetzen des Einsatzteiles 1 in eine Elektrolysezelle vorgesehen. In einem üblichen Fall kann die Elektrolysezelle dann aus einem Becherglas und dem Einsatzteil 1 sowie weiteren Zubehörteilen bestehen.

Das Einsatzteil 1 weist mindestens zwei langgestreckte Halteelemente 3 auf, an denen eine äußere Anode 4 in Form eines zylindermantelförmigen Netzes aus platinisiertem Titan befestigt ist. Die Halteelemente 3 dienen dabei gleichzeitig als Zuleitung. Die äußere Anode 4 definiert eine kreisförmige Umfangslinie und einen innerhalb der äußeren Anode 4 gebildeten Innenraum.

Unmittelbar innerhalb der äußeren Anode 4 ist ein ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 5 aus Teflon vorgesehen, das die äußere Anode 4 jedoch vorzugsweise nicht berührt.

In dem von der äußeren Anode 4 (und dem Abschirmelement 5) begrenzten Innenraum ist ein weiteres ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 6, ebenfalls aus Teflon, zu erkennen. Dieses Abschirmelement 6 ist im Innenraum auße-

mittig angeordnet. Im Inneren des Abschirmelementes 6 befindet sich eine in Fig. 1 nicht dargestellte innere Anode in Form eines Anodenstabes. Diese ist ebenfalls aus platinisiertem Titan aufgebaut.

Dem Abschirmelement 6 und damit auch der inneren Anode gegenüber ist eine durch das Oberteil 2 des Einsatzteiles 1 geführte Zuleitung 7 für ein in Fig. 1 nicht dargestelltes Kathodenteil zu sehen. Vor der Elektrolyse wird an dieser Zuleitung 7 beispielsweise der präparierte und zu beschichtende Zahnstumpf befestigt.

Schließlich zeigt Fig. 1 eine weitere Zuleitung 8 für die äußere Anode 4 und die innerhalb des Abschirmelementes 6 angeordnete innere Anode. Weitere übliche Bauteile einer Elektrolysezelle sind in Fig. 1 nicht dargestellt. Bei solchen Bauteilen kann es sich beispielsweise um Temperaturfühler, Rührer, Dichtungen, Schutzringe und dergleichen handeln.

Fig. 2 zeigt eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle. Dabei weist die Elektrolysezelle 11 ein Becherglas 12 auf, das mit einer notwendigen oder zweckmäßigen Menge an Galvanisierbad gefüllt ist. Innerhalb dieses Becherglases 12 ist in Fig. 2 eine zylindermantelförmige äußere Anode 13 zu erkennen, die eine kreisförmige Umfangslinie definiert. Bei dieser äußeren Anode 13 kann es sich beispielsweise um ein platinisiertes Titannetz handeln. In dem durch die äußere Anode 13 begrenzten Innenraum befindet sich benachbart zu der äußeren Anode 13 ein ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 14 aus Teflon.

Weiter zeigt Fig. 2 ein weiteres, ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 15, das im genannten Innenraum auße-

Anwendungsbeispiel 2

Galvanisierzeit: 1 Stunde
 Galvanisiertemperatur: ca. 70 °C
 rechteckige Pulsform
 Pulsstromdichte 7,3 A/dm²
 prozentuale Pulsdauer: 88 %
 Dauer der Strompulse: 24 ms
 Dauer der Strompausen: 4 ms

Anwendungsbeispiel 3

Galvanisierzeit: 4 Stunden
 Galvanisiertemperatur: ca. 70 °C
 rechteckige Pulsform
 Pulsstromdichte 1,6 A/dm²
 prozentuale Pulsdauer: 88 %
 Dauer der Strompulse: 72 ms
 Dauer der Strompausen: 12 ms

In allen drei Anwendungsbeispielen wurden goldfarbene, hochglänzende Galvanokronen mit extrem glatter Oberfläche erhalten. Die Schichtdicke von ca. 200 µm ist über die gesamte Galvanokrone hinweg sehr gleichmäßig mit einwandfreiem Schichtaufbau. Das jeweilige Gefüge ist ebenfalls sehr gleichmäßig mit feinkörniger Struktur, frei von Blasen und Löchern. Alle drei Galvanokronen sind bei der keramischen Verblendung brennstabil.

- - - - -

Dipl.-Chem. Dr. Michael Ruff
 Dipl.-Ing. Joachim Beier
 Dipl.-Phys. Jürgen Schöndorf
 Dipl.-Chem. Dr. Thomas Mütschelle
 European Patent Attorneys
 European Trade Mark Attorneys

Anmelder: Wieland
 Edelmetalle GmbH & Co.
 Schwenninger Straße 13
 D-75179 Pforzheim

Ruff, Beier und Partner · Willy-Brandt-Straße 28 · D-70173 Stuttgart

Willy-Brandt-Straße 28
 D-70173 Stuttgart
 Telefon (0711) 22 29 76-0
 Telefax (0711) 22 29 76-76
 Country/Area Code: +49-711
 Dresdner Bank (BLZ 60080000) Kto. 9011341
 Landespostkasse (BLZ 60050101) Kto. 2 530 413
 Postbank Stuttgart (BLZ 60010070) Kto. 42930-708
 VAT-Nr.: DE 147528073

A 32 962

1. Oktober 1998 TM/lq

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich, insbesondere von Dentalgerüsten, mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung mindestens teilweise, vorzugsweise vollständig durch Pulsstromabscheidung (pulse-plating) erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung in einem Zeitraum von weniger als 5 Stunden, vorzugsweise weniger als 3 Stunden, abgeschlossen ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung innerhalb von 1 bis 2 Stunden abgeschlossen ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die prozentuale Pulsdauer, bezogen auf die Gesamtdauer der Abscheidung, mindestens 50 %, insbesondere mindestens 70 %, beträgt.

20. Elektrolysezelle zur Herstellung prototypischer Formteile für den Dentalbereich mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung durch Pulsstrom, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend eine äußere Anode (13), die derart ausgebildet ist, daß sie die mindestens eine mit Metall zu beschichtende Kathode (17), die in der Elektrolysezelle anordenbar ist, mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig, entlang einer die Kathode einschließenden Umfangslinie umschließt.

21. Elektrolysezelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode entlang der Umfangslinie mehrerer Anodenteile aufweist.

22. Elektrolysezelle nach Anspruch 20 oder Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode zylindermantelförmig ist.

23. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 22, umfassend eine weitere innere Anode (16), die innerhalb der von der äußeren Anode (13) definierten Umfangslinie angeordnet ist, vorzugsweise derart, daß sich die Kathode (17) zwischen der äußeren und der inneren Anode befindet.

24. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der inneren Anode (16) um einen Anodenstab handelt, der vorzugsweise zentrisch innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist.

25. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der äußeren und/oder inneren Anode und der mindestens einen Kathode Abschirmelemente (14, 15) vorgesehen sind, wobei diese Ab-

melemente vorzugsweise als rohr- oder ringförmige Elemente ausgebildet sind.

26. Elektrolysezelle nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschirmelemente aus Kunststoff, insbesondere aus Teflon, gefertigt sind.

